

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-012054
(43)Date of publication of application : 14.01.2000

(51)Int.CI. H01M 8/02
B32B 5/18
H01M 4/86

(21)Application number : 10-180976 (71)Applicant : NOK CORP
(22)Date of filing : 26.06.1998 (72)Inventor : SASAKI YASUYORI

(54) SEALING MATERIAL FOR LAMINATED TYPE FUEL CELL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a gasket for fuel, superior in adhesiveness to components for fuel, such as porous carbon, and capable of being thinned in wall thickness, by constituting the gasket out of a vulcanizate of a liquid perfluororubber having a viscosity within a specific range.

SOLUTION: A liquid perfluororubber having a viscosity of 105 poises or less, preferably 104 poises or less at room temperature is used, with added PTFE fine powder thereto being preferable, and its mixing rate is about 95 wt.% or less, preferably about 10 to 40 wt.%, of the total amount of the powder and the perfluororubber. There are available a method in which the two are mixed mechanically together by a mixing machine, a method in which water soluble dispersion of PTFE and the liquid perfluororubber are mixed together and then an aqueous medium is removed therefrom, a method in which a specified amount of PTFE fine powder is mixed beforehand in a liquid (curing agent) of the liquid perfluororubber by a kneader and a liquid (rubber constituent) of the same weight as the curing agent is added thereto, and other methods. A mixture so obtained is unified with an object to be sealed and vulcanized, to form a sealing material.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 17.03.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-12054

(P2000-12054A)

(43)公開日 平成12年1月14日 (2000.1.14)

(51)Int.Cl.⁷
H 01 M 8/02
B 32 B 5/18
H 01 M 4/86

識別記号

F I
H 01 M 8/02
B 32 B 5/18
H 01 M 4/86

マークコード*(参考)
S 4 F 1 0 0
5 H 0 1 8
B 5 H 0 2 6

審査請求 未請求 請求項の数8 O.L (全 5 頁)

(21)出願番号 特願平10-180976

(22)出願日 平成10年6月26日 (1998.6.26)

(71)出願人 000004385

エヌオーケー株式会社

東京都港区芝大門1丁目12番15号

(72)発明者 佐々木 康順

神奈川県藤沢市辻堂新町4-3-1 エヌ
オーケー株式会社内

(74)代理人 100066005

弁理士 吉田 俊夫

最終頁に統く

(54)【発明の名称】 積層型燃料電池用シール材

(57)【要約】

【課題】 カーボン電極を形成する多孔質カーボン等の積層型燃料電池構成部品に対する接着性にすぐれ、薄肉化可能な積層型燃料電池用ガスケットを提供する。

【解決手段】 10^3 ポアズ(室温)以下の粘度を有する液状バーフルオロゴムの加硫物、好ましくはPTFE微粉末を添加した液状バーフルオロゴムの加硫物よりなる積層型燃料電池用シール材。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 10^3 ポアズ(室温)以下の粘度を有する液状バーフルオロゴムの加硫物よりなる積層型燃料電池用シール材。

【請求項2】 PTFE微粉末を添加した、 10^3 ポアズ(室温)以下の粘度を有する液状バーフルオロゴムの加硫物よりなる積層型燃料電池用シール材。

【請求項3】 加硫物がシール対象物と一体化された請求項1または2記載の積層型燃料電池用シール材。

【請求項4】 シール対象物が積層型燃料電池構成部品である請求項3記載の積層型燃料電池用シール材。

【請求項5】 積層型燃料電池構成部品が多孔質カーボン電極である請求項4記載の積層型燃料電池用シール材。

【請求項6】 シール対象物に 10^3 ポアズ(室温)以下の粘度を有する液状バーフルオロゴムまたはそれとPTFE微粉末との混合物を一体化した後加硫することを特徴とするシール対象物と一体化された積層型燃料電池用シール材の製造法。

【請求項7】 シール対象物が積層型燃料電池構成部品である請求項6記載の積層型燃料電池用シール材の製造法。

【請求項8】 積層型燃料電池構成部品が多孔質カーボン電極である請求項7記載の積層型燃料電池用シール材の製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、積層型燃料電池用シール材に関する。更に詳しくは、カーボン電極を形成する多孔質カーボンに対する接着性にすぐれた積層型燃料電池用シール材に関する。

【0002】

【従来の技術】 燃料電池は、燃料極および酸素極表面上に白金系触媒を超微粒子状でコーティングし、例えば燃料の水素と酸素とを電極表面で電極反応させて発電する装置であり、通常の燃焼反応とは異なる反応で発電する装置である。

【0003】 それに用いられる電極としては、電子伝導性にすぐれ、電気化学的に安定でかつリン酸等の電解質で変質しない材料、例えば無定形炭素あるいはグラファイトの粉体あるいは繊維が好適に用いられている。カーボン電極は、電極反応で燃料水素のイオン化に伴って電子を受け取り、これが電流および電圧となるので、要求される高い電子伝導性を満足させるばかりではなく、このイオン化を効率良く進める役割をも果している。

【0004】 この電極反応は、燃料との気-固相接触反応であることから、表面積を可能な限り大きくしたいという要求もある。このことは、材料の構造面からみると多孔質化して、気体との接触面積を大きくすることを意味するが、高導電性のカーボンは剛性が高く脆いので、

多孔質化(約40~70%の多孔度)と共に材料強度は低下するようになり、この点はカーボンの種類を選択することにより、その適性化を図っている。

【0005】 また、気-固相接触反応であるので、触媒が液体の電解質や生成水等と接触すると、燃料ガスの液体中の拡散律速反応となり、直接燃料気体と接触する場合と比べて、その反応速度は著しく遅くなる。

【0006】 このような点から、通常用いられているカーボン材料は、グラファイト化度の高いカーボン繊維の短繊維またはグラファイト微粒子をポリテトラフルオロエチレン(PTFE)等の撥水性にすぐれた樹脂で固めた材料、あるいはカーボン繊維の織布にPTFE等の水性ディスバージョンで撥水処理した材料などが主であり、いずれも液体に濡れないように処理されている。

【0007】 更に、燃料電池においては、発電効率、装置の寿命や安定性の面から、流体の漏れをシールすることが求められている。特に、電極端部では、多孔質部を通してのガスまたは電解液等の透過(漏れ)は、ボアゼイユ流れやクヌーセン流れで示されるような通常の溶解・拡散過程の濃度勾配に基く拡散流れと比べて著しく大きいことも問題である。

【0008】 また、燃料電池は、一辺が約10~50cm、厚みが約0.1~数mmの電極やセバレータ等のシートを数100枚重ねた構造をとっており、各シートは薄くてしわになったりあるいはカーボンシートにうねりがあることなどから、位置ずれやシール面圧の不均一化などによるシール部からの漏れがしばしば問題となっている。また、これらの積層作業性の悪さも、大きな問題となっている。

【0009】 実用段階にあるリン酸型燃料電池の構成部品のシールには、一般にPTFE製のシール材が使用されている。PTFEは、200°C、濃リン酸電解質下というような過酷な条件下で使用されるリン酸型燃料電池のシール材として使用可能であるものの、樹脂材料であるので硬く、加工性が悪いなどの欠点がみられる。

【0010】 このため、PTFEを用いたシール材の場合には、熱的、化学的には耐え得るもの、カーボン電極を形成する多孔質カーボンの表面凹凸を完全にシールすることができず、若干の燃料ガスのリークを容認するか、あるいは電極表面をPTFEの水性ディスバージョン等でコーティングして平らにし、焼成してからPTFEシール材を加圧してシールする方法などがとられている(特公昭58-78372号公報、特開昭59-68171号公報など)。従って、積層型燃料電池の組立工程には、手間がかかるばかりではなく、シールが不安定であり、また薄肉化できないなどの問題を抱えている。

【0011】 また、シリコーン系やエポキシ系の液状シール材を用いた場合には、耐熱性や耐薬品性の面で、特にリン酸やアルカリ液が電解液の場合には、長期シールの信頼性の点で使用できないという問題がある。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、カーボン電極を形成する多孔質カーボン等の積層型燃料電池構成部品に対する接着性にすぐれ、薄肉化可能な積層型燃料電池用ガスケットを提供することにある。

【0013】

【課題を解決するための手段】かかる本発明の目的は、 10^1 ボアズ(室温)以下の粘度を有する液状バーフルオロゴムの加硫物、好ましくはPTFE微粉末を添加した液状バーフルオロゴムの加硫物よりなる積層型燃料電池用シール材によって達成される。

【0014】

【発明の実施の形態】液状バーフルオロゴムとしては、 10^1 ボアズ以下、好ましくは 10^1 ボアズ以下の粘度(室温)を有するものが用いられ、例えば2液混合タイプの熱硬化性液状バーフルオロゴムが用いられる。実際には、市販品である信越化学製品SIFEL3500等がそのまま用いられる。

【0015】2液混合タイプの場合には、そのゴム成分の方が上記粘度を有するものが用いられ、これはシール対象物への含浸性や成形性の観点からこのような粘度範囲のものが用いられる。また、PTFE微粉末と共に用いられる場合には、PTFE微粉末は他の物質との混合時に強いせん断力や圧縮力が加わると、粒子同志の融着が起きて流動性が著しく悪化し、また不安定な流動挙動を示すため、このような事態を防止するため、前記の如き低粘度の液状バーフルオロゴムが用いられる。

【0016】かかる液状バーフルオロゴムには、PTFE微粉末を添加して用いることが好ましく、その混合割合は液状バーフルオロゴムとの合計量に対して約95重量%以下、好ましくは約10～40重量%である。その混合方法としては、これら両者を混合機等で機械的に混合する方法、PTFEの水性ディスパージョンと液状バーフルオロゴムとを混合した後水性媒体を除去する方法、液状バーフルオロゴムの[I]液(硬化剤)に予め所定量のPTFE微粉末をニーダで混合しておき、これに[I]液と等重量の[II]液(ゴム成分)を添加する方法等によって行われる。

【0017】液状バーフルオロゴムまたはそれとPTFE微粉末との混合物は、シール対象物と一体化され、それを加硫してシール材を形成するような状態で用いられる。

【0018】一体化の方法としては、液状バーフルオロゴム(混合物)をナイフコータのようなコーティング治具を用いて、所定のシール材厚みになるように調節しながらコーティングして加硫する方法、ゴムの型加硫成形でシール対象物をインサートしておき、圧縮成形、トランスファー成形、射出成形等の方法で加硫する方法、液状バーフルオロゴムの[I]液と[II]液とを混合しながら射出・加硫する反応射出成形(リム成形)方法など、任意の方法で行なうことができる。

【0019】例えば、多孔質カーボン表面に空隙部のあるシール対象物を一体化させる場合には、シール部分の

空隙部の体積分をシール材体積分に加えた量を、また空隙部のない場合には、シール材体積分の液状バーフルオロゴム(混合物)をコーティングした後、シール材の膜厚相当の厚さに調整して加硫する方法、射出成形法等でシール対象物をインサートしておき、空隙部のあるシール対象物の場合には、シール部分の空隙部の体積分をシール材体積分に加えた量を、また空隙部のない場合には、シール材体積分の液状バーフルオロゴム(混合物)を注入し、シール材膜厚相当の厚さに調節して加硫する方法等が用いられる。

【0020】

【発明の効果】本発明に係る積層型燃料電池用ガスケットは、従来行われていた如く、組立時に液状ガスケットを塗布したり、Oリングを装着したりすることなく、シール対象物と一体化された状態で加硫され、そのためシール対象物の確実なシールを可能とし、またシール部の薄肉化をも可能とする。

【0021】このようなシール対象物としては、積層型燃料電池の構成部品である多孔質カーボン電極板、高分子固体電解質膜、セバレータ、冷却板、モジュール、マニホールド等が挙げられ、好ましくは多孔質カーボン電極に適用される。そして、電極面方向では、材料の座屈強度以下の接触面圧でシールすることが可能となる。

【0022】即ち、本発明のシール材は、ゴム状弾性体であるので、接触面方向に多少のうねりがあつても低圧で面接触することができ、また多孔質カーボン電極の空隙部に浸透して、多孔質部の流体の漏れをシールすると共に、他部材、例えばPTFE等との接合も可能である。また、シール材料が空隙部に入り込んだ状態で加硫が行われているので、物理的に完全なる接着が行われており、従来のシールが接触面圧でシールしなければならなかつたために生じた電極の座屈破壊やシール材の厚肉化の問題もなく、燃料電池ユニットの製造が容易となる。

【0023】そのシール部分は、主としてシール対象物の端面や他のシール材との接合面乃至その周囲面などである。

【0024】また、本発明のシール材は、耐熱性および耐薬品性にすぐれているので、特にリン酸型燃料電池等のガスおよび液(電解液または反応生成物の水)のシールに適している。リン酸型燃料電池は、200°C付近で濃リノン酸を電解質として使用しているので、通常のシール材料では劣化が激しくて使用できず、そのため耐熱性、耐薬品性にすぐれたPTFEがシール材料として従来使用されている。しかしに、多孔質カーボン電極の強度が不足しているため低面圧(0.5MPa程度)でのシールを必要としているが、このような低面圧でシールするにはPTFEは硬すぎる材料であり、更に使用温度である200°Cでのクリープも大きいことからシールの信頼性に欠けるものがあり、間隙部から燃料ガスが漏れで発電効率の低下や安全性の面から装置の運転を停止させる原因ともなっていた

が、本発明のシール材を使用した場合には、もはやそのようなこともない。

【0025】更に、本発明のシール材は、電極面および電極端部のシール以外にも、セバレータ、単電池を数個単位で一体化したモジュール、発電を伴う発熱を除去する冷却板等も対象として使用することができる。

【0026】

【実施例】次に、実施例について本発明を説明する。

【0027】参考例

液状バーフルオロゴム：信越化学製品SIFEL 3500

2液混合タイプ熱硬化性液状ゴム

[I]液の粘度約1200ポアズ（硬化剤）

[II]液の粘度約7000ポアズ（ゴム成分）

PTFE微粒子：ダイキン製品モールディングパウダー

【0028】上記液状バーフルオロゴムの[I]液に、予め所定量（組成物中0,10,20,30または50重量%）のPTFE微粉末をニードルで混合しておき、次いで[I]液と等重量の[II]液を加えて混合した。

*【0029】混合された組成物について、次の各項目の測定を行った。

接触角：組成物を150°Cで30分間プレス加硫し、厚さ1mmのシート状としたものについて、燃料水素ガスの電気化学的反応を阻害する水をはじく目安として、また電解質等の溶解、拡散過程による透過漏れを少くすると共にシール面圧の低い部分からの隙間漏れに対する抗力の目安として、協和界面化学製接触角計を用いて測定（単位：度）

ガス透過係数：組成物を150°C、30分間の条件下でプレス加硫し、得られた厚さ1mmの加硫シートについて、ガス透過試験装置を用いて、25°CでN₂ガスについて測定（単位：cm³/cm²・秒・Pa）

硬さ（JIS A）：組成物を150°C、30分間の条件下でプレス加硫し、JIS K-6253に準拠して測定

【0030】測定結果は、液状バーフルオロゴムとPTFE微粉末の重量比と共に、次の表に示される。

*

表

No.	PTFE微粉末（重量%）	接触角	ガス透過係数	硬さ
1	0	40	0.96×10 ⁻¹³	50
2	10	65	0.20×10 ⁻¹³	55
3	20	80	0.07×10 ⁻¹³	63
4	30	90	0.05×10 ⁻¹³	78
5	50	95	0.05×10 ⁻¹³	90

物が用いられた。加硫後的一体化されたカーボンシートは、全体厚みが0.83mmで、また接合状態はカーボンシートの破壊となり、十分なる接合強度を示した。

【0031】実施例1

炭素繊維チョップ（呉羽化学製品M201；平均繊維長130μm、平均繊維径12.5μm）に、PTFE水性ディスパージョン（三井・デュポンフロロケミカル製品テフロン30-J）を10重量%含浸させ、50°Cで乾燥した後400°Cでプレス成形し、厚さ0.5mmの多孔質カーボンシート（多孔度55%）を得た。

【0032】この多孔質カーボンシートを浅い円筒形金型外枠の底面に装置し、その周囲に液状バーフルオロゴム（SIFEL 3500）の[I]液と[II]液との等量混合物をリング状にコーティングした後、金型外枠内周面に取付けたリング状の金型可動盤を用いて、多孔質カーボンシートと液状バーフルオロゴムの全体厚みを0.8mmに調節した後、150°Cの高温槽中で30分間加硫した。

【0033】加硫後、加硫カーボンシートの全体厚さを測定すると0.75mmであり、また一体化したものの接合状態を調べたところ、カーボンシートの破壊となり、十分なる接合強度を有することが認められた。更に、ガスケット状シール部をカットして、その断面部を顕微鏡観察すると、液状バーフルオロゴムの加硫物が多孔質カーボンシートの空隙部をほぼ完全に埋めていることが確認された。なお、設定膜厚0.3mmに対して、形成されたガスケット状シール部の厚さは0.25mmであった。

【0034】実施例2

実施例1において、参考例のNo.1の代りに、No.5の配合

30 実施例1において、参考例のNo.1の代りに、No.5の配合物が用いられた。加硫後的一体化されたカーボンシートは、全体厚みが0.85mmで、また接合状態はカーボンシートの破壊となり、十分なる接合強度を示した。

【0035】実施例3

30 実施例1において、参考例のNo.1の代りに、No.5の配合物が用いられた。加硫後的一体化されたカーボンシートは、全体厚みが0.85mmで、また接合状態はカーボンシートの破壊となり、十分なる接合強度を示した。

【0036】実施例4

PTFEファインパウダー（ダイキン製品ポリフロンF103）に、それに対して20重量%のソルベントナフサを20重量%含浸させ、150°Cでベースト押出しし、その後室温条件下で200%延伸し、340°Cで10分間焼成して、PTFEのシート状延伸多孔質体（厚さ0.35mm、多孔度62%）を得た。得られた延伸多孔質PTFEシートは、皮革状で柔軟性に富み、加圧によって多孔質部は容易に潰れる性質があり、液体シール性を発揮する。

【0037】この延伸多孔質PTFEシートに、液状バーフルオロゴム（SIFEL 3500）の[I]液と[II]液との等量混合物をシート重量に対して20重量%含浸させ、これに実施例1の厚さ0.5mmの多孔質カーボンシートを接合した後、実施例1と同様の手法により0.7mmの厚さに設定して装着し、150°Cで30分間加硫した。

【0038】加硫した一体化物について、実施例2と同様に接着破壊試験を実施したが、多孔質部の破壊がみら

50

れ、接合強度は十分であることが認められた。

フロントページの続き

F ターム(参考) 4F100 AA37B AD11 AK17A AK18A
AN02A AT00B BA01 BA02
DE01A DG01 DG03 DJ00B
EC182 EH112 EJ062 GB41
JA06A JL11 YY00A
5H018 AA04 AS02 AS03 EE05
5H026 AA04 BB00 BB08 BB10 EE05
EE19 HH00